

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-19595

(24) (44)公告日 平成6年(1994)3月16日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/13

G 0 3 G 9/ 12

3 2 1

発明の数 1 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願昭59-29938

(22)出願日 昭和59年(1984)2月20日

(65)公開番号 特開昭60-173558

(43)公開日 昭和60年(1985)9月6日

審判番号 平4-1200

(71)出願人 999999999

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 加藤 栄一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 石井 一夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 石橋 寛

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 世羅 英史

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電写真用液体現像剤

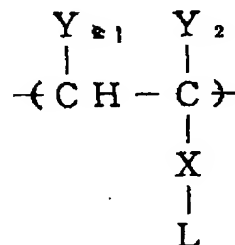
1

【特許請求の範囲】

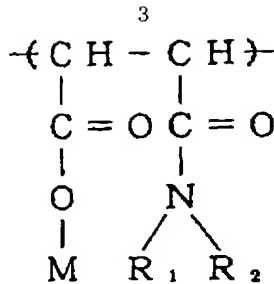
【請求項1】電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上かつ誘電率が3.5以下の非水溶媒中に、樹脂を主成分とするトナー及び荷電調節剤として、少なくとも1種の下記一般式(I a)及び(I b)で示される繰返し単位を含む半マレイン酸アミド共重合体を含有することを特徴とする静電写真用液体現像剤。

一般式 (I a)

2



一般式 (I b)



式中、Xは主鎖と原子団Lを連結する基で $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 又は $-\text{COO}-$ を表わし、Lは脂肪族基を表わす。但し、X及びLに含まれる炭素数の総和は12以上である。

Y_1 及び Y_2 は、同じでも異なっても良く、各々水素原子又はアルキル基を表わす。

R_1 及び R_2 は、同じでも異なっても良く、各々水素原子、脂肪族基、脂環式炭化水素基、芳香族基又は複素環基を表わす。また R_1 と R_2 は炭素原子で閉環されても良く、この環はヘテロ原子を含んでも良い。

Mは、水素原子、金属原子又は有機塩基のアンモニウム塩あるいは四級塩を表わす。

【発明の詳細な説明】

(発明の利用分野)

本発明は、静電写真用液体現像剤に関するものであり更に詳しくは、電子写真工程もしくは静電記録工程において静電潜像を可視像に変換するために有用な、新規な荷電調節剤を含む改良された液体現像剤に関するものである。この改良された現像剤は、絶縁性表面上の静電潜像を、正に荷電されたトナー粒子をもつて現像する場合に特に好適である。

(従来技術)

電子写真の工程において例えば、先ず比較的導電性が高い支持体上に光導電性酸化亜鉛より成る感光層が設けられている様な記録材料の表面が、暗所において一様に負に帯電される。そして被写体となる原稿の光学像を帯電された感光層上に投影することにより、照射される光の強さに応じて一様な帯電表面の部分的な放電を生ぜしめ静電潜像を形成させる。

この静電潜像に検電性トナー粒子を作用させることにより可視像が作られる。この可視像は、エレクトロトコグラフィックス法においては光導電性表面に直接定着される。あるいは上記静電潜像又は可視像をチャージ転写、押圧転写、磁気転写などの転写工程を経て所望の支持体表面に転写し定着させる。

又通常の転写においては、陽画原稿から陽画複写を得ることが要求される。従つて感光層表面が負に帯電されて使用される場合には、検電性トナー粒子は、強く且つ安定した正の荷電を有していることが要求される。正荷電を有するトナー粒子を含有して成る液体現像剤は、既に多種類市販されている。

しかし、これらの市販現像剤は全て線画オリジナルもし

くは網点画像オリジナルの複写用として設計されたものであつて連続階調像再現には適していない。即ち、これらの現像剤を用いて連続階調像を複写した場合には、十分な画像濃度が得られず、且つ画像に流れ状欠陥（いわゆるストリーク）が生じ易く、さらには非画像部へのトナーの析出（カブリ）が起こり易いことが判明した。

これらの問題点を改良し、かつ良好な連続階調像が得られる現像剤として、ジイソブチレン-マレイン酸共重合体の半アルキルアミド化合物を荷電調節剤として用いたものが特公昭49-26594号公報（米国特許4062789号）等に開示されている。

しかしながら本発明者等の実験結果によれば、現像剤中のトナー粒子の正荷電の保持は強固で極性が変換する様なことはないが、現像装置にこの現像剤を入れて現像を1000回以上といった多数回繰返して使用してゆくと、次第に得られる複写画像の鮮明さが失なわれてくるということが判明した。これは、画像面に付着するトナー粒子の量が少なくなり上述の欠点を生じ、且つ形成した画像の定着後の強度が充分でなくなるという問題ともなつ

た。従つて、これらの現像剤を用いて酸化亜鉛感光紙上に画像を形成し、オフセット印刷版として用いた場合には、印刷インクに対する感光性及び耐刷性数が不充分となるという問題を生じた。又転写工程を経て得られた複写画像の画質も著しく劣化した。

(発明の目的)

本発明は以上の様な従来の液体現像剤の有する問題点を改良するものである。

本発明の目的は、良好な連続階調像の優れた画質を与え且つ長時間連続使用しても濃度低下、細線の欠除、カブリの増加等の画質劣化を生じない優良な液体現像剤を提供することである。

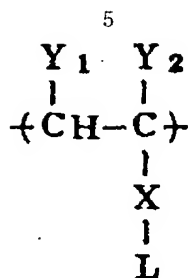
本発明の他の目的は、電子写真法により優れた印刷インク感脂性及耐刷性を有するオフセット印刷用原版を多数枚、且つ連続して作成できる液体現像剤を提供することである。

本発明の他の目的は、前記用途に加えて各種静電写真用及びチャージ転写等の各種転写用として適切な液体現像剤を提供することである。

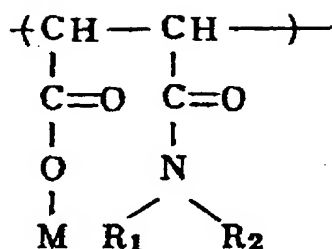
(発明の構成)

本発明は、電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上かつ誘電率が3.5以下の非水溶媒中に、樹脂を主成分とするトナー及び荷電調節剤として少なくとも1種の下記一般式(Ia)及び(Ib)で示される繰返し単位を含む半マレイン酸アミド共重合体を含有することを特徴とする静電写真用液体現像剤である。

一般式(Ia)



一般式 (I b)



式中、Xは主鎖と原子団Lを連結する基で-O-、-CH₂OCO-、-OCO-又は-COO-を表わし、Lは脂肪族基を表わす。但し、X及びLに含まれる炭素数の総和は12以上である。

Y₁及びY₂は、同じでも異なっても良く、各々水素原子又はアルキル基を表わす。

R₁及びR₂は、同じでも異なっても良く、各々水素原子、脂肪族基、脂環式炭化水素基、芳香族基又は複素環基を表わす。またR₁とR₂は炭素原子で閉環されても良く、この環はヘテロ原子を含んでも良い。

Mは、水素原子、カルボン酸と塩を形成する金属原子又は有機塩基のアンモニウム塩あるいは四級塩を表わす。本発明に用いられる荷電調節剤について詳細に説明する。

一般式 (I a) において、Lは好ましくは総炭素数10～32の置換されてもよい直鎖もしくは分岐のアルキル基（例えば、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、10-クロロデシル基、10-(メトキシカルボニル)デシル基、7-クロロペンタデシル基、12-メトキシデシル基等でこれらは分岐してもよい）又は総炭素数10～32の置換されてもよい直鎖もしくは分岐のアルケニル基（例えば、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、オレイル基、リノレイル基、オクタデセニル基、エイコセニル基等でこれらは分岐してもよい）を表わす。

Y₁及びY₂は、好ましくは水素原子又はメチル基である。

R₁及びR₂は同じでも異なってもよく、水素原子、総炭素数1～28の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル

6

基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコサニル基、3-メトキシプロピル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基等）、総炭素数7～32の置換されてもよいアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基、4-クロロベンジル基、4-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基など）、総炭素数2～32の置換されてもよいアルケニル基（例えば2-ペンテニル基、アリル基、イソブチレニル基、オレイル基、リノレイル基等）、総炭素数5～32の置換されてもよい脂環式炭化水素基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、総炭素数6～32の置換されてもよいアリール基（例えばフェニル基、ナフチル基、2-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-オクチルフェニル基、4-ブトキシフェニル基等）又は原子数5個以上の置換されてもよい複素環基（例えばフリル基等）を表わす。さらにR₁とR₂は炭素原子で閉環されてもよく又環内にヘテロ原子を含んでもよい（例えばモルホルリル基、ピペリジル基等）。

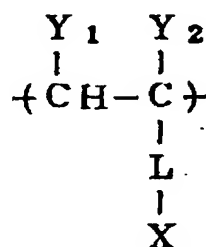
Mは水素原子、アルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム、リチウムなど）、アルカリ土類金属（例えばバリウム、カルシウム、アルミニウム等）、遷移金属（例えば銅、鉄、チタン、コバルト、スズ等）等の有機カルボン酸と塩を形成し得る金属原子、又は有機塩基（例えばトリメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、モルホリン等）のNアンモニウム塩あるいは四級塩（例えば、テトラメチルアンモニウム、ドデシル・トリメチルアンモニウム等）を表わす。

又、一般式 (I a) 及び (I b) で示される成分の組成比は、重量比で10:90～99.5:0.5であり、好ましくは70:30～30:70である。

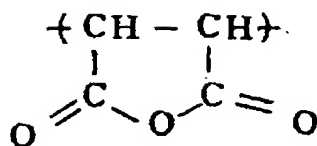
本発明の一般式 (I a) 及び (I b) で示される成分を含有する共重合体の分子量は1000～20万であり、好ましくは5000～5万である。

本発明の特徴である一般式 (I a) 及び一般式 (I b) で示される繰返し単位を含む半マレイン酸アミド共重合体は、下記一般式 (II a) 及び一般式 (II b) で示される繰返し単位を含むマレイン酸無水物共重合体とアミノ化合物とを反応させることで製造できる。

一般式 (II a)



一般式 (IIb)



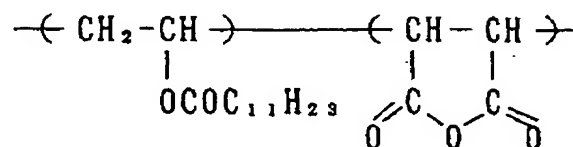
一般式 (IIa) 中の L、X、Y₁ 及び Y₂ は、各々一般式 (Ia) と同じ記号を表わす。

上記一般式 (IIb) で表わされるマレイン酸無水物共重合体は、従来公知の方法に従って製造することができる。例えば、小田良平編「近代工業化学第16巻、高分子工業化学I上」第281頁（朝倉書店刊）、赤染義一等、高分子化学17（186）、618（1960）、土田英俊等、工業化学雑誌70（4）、566（1967）、J. Brandrup等「Polymer Handbook」2nd Edition

等に詳細に記載されている。

下記にその具体例をいくつか列挙する。

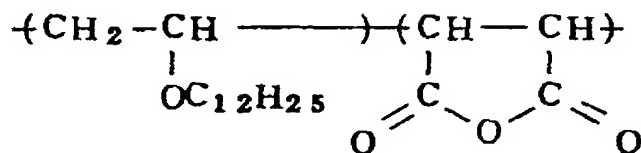
(1)



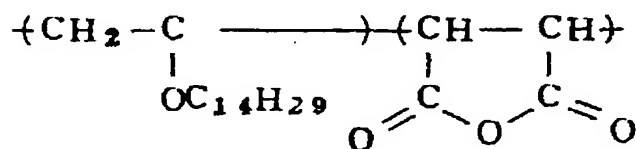
(2)



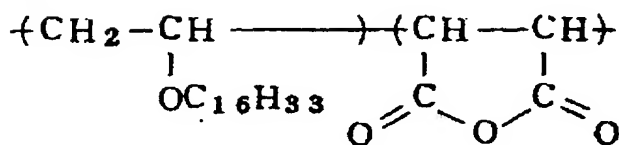
(3)



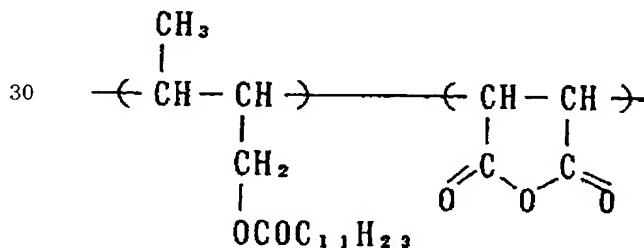
(4)



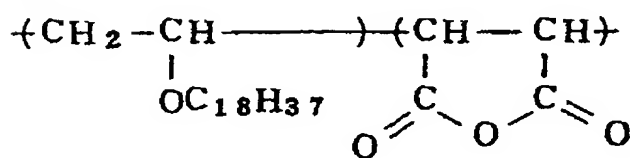
(5)



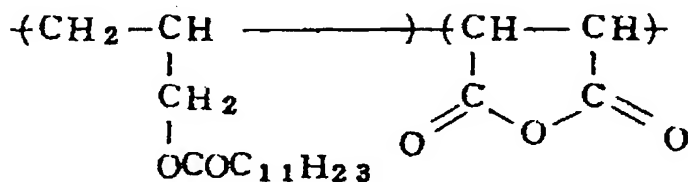
(7)



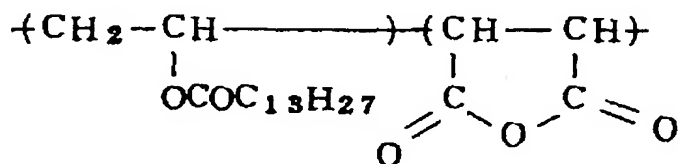
(6)



(8)



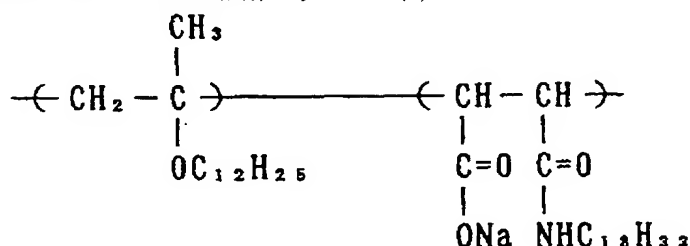
(9)



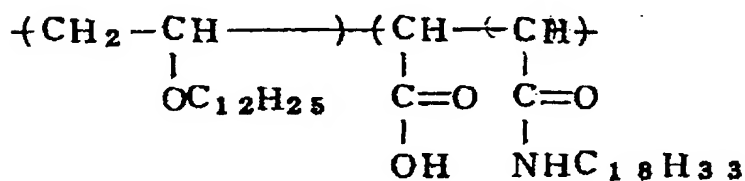
他方アミノ化合物については、前述の如く好ましい化合物例としては、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ドコサニルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3,3-ジメチルペンチルアミン、アリルアミン、ヘキセニルアミン、ドデセニルアミン、テトラデセニルアミン、ヘキサデセニルアミン、オクタデセニルアミン、2-ノニル-2-ブテニルアミン等が挙げられる。

本発明に用いられる新規な荷電調節剤は、上記した一般式(II)で示されるマレイン酸無水物の共重合体と各種アミノ化合物との反応体であり、該化合物は、日本化学会編「新実験化学講座第14巻、第1145頁(丸善出版刊)等に記載される如く、通常の低分子化合物のカルボン酸無水物とアミノ化合物との反応における反応条件を適用して合成することができる。

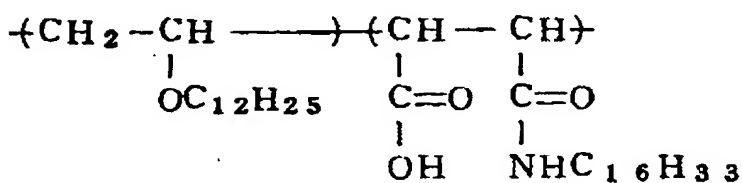
即ち、カルボン酸無水物及びアミノ化合物と反応を生ずることなく、且つ下記反応温度において両者を溶解しう*



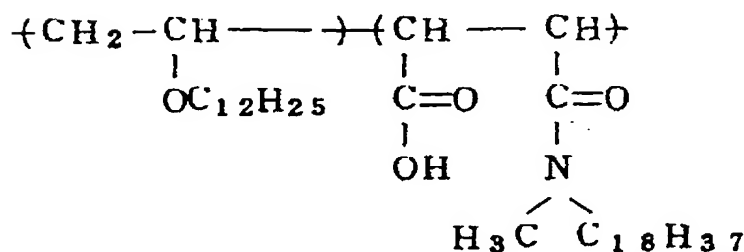
(2)



(3)



(4)



(5)

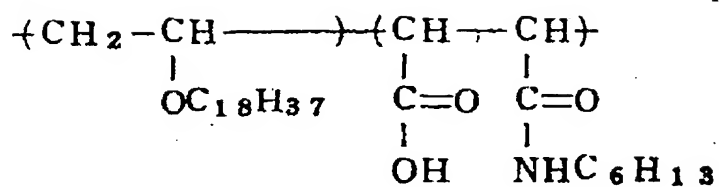
* 有機溶媒中〔例えば炭化水素類(例えばデカン、アイソパーG、アイソパーH、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ケトン類(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等)、エーテル類(ジオキサン、THF、アニソール等)、ハロゲン化炭化水素(クロロホルム、ジクロロエチレン、メチルクロロホルム等)、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホไซด์等が挙げられ、単独あるいは混合して使用する〕において、該化合物を混合し、温度20°C~200°C、好ましくは25°C~150°Cで1時間~80時間、好ましくは3~15時間反応させる。又本反応において有機塩基(例えば、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、モルホリン等)あるいは無機又は有機酸(例えば硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸など)を触媒量用いると反応が促進されることは、低分子化合物の場合と同様である。

以下に本発明の荷電調節剤の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

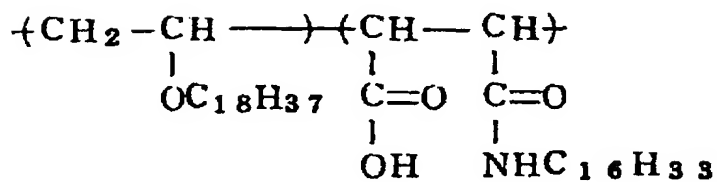
(1)

11

12

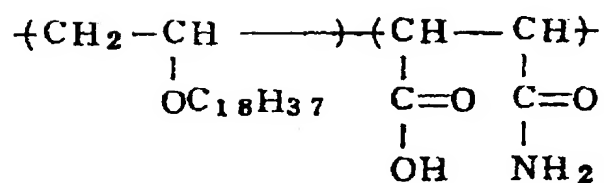


(6)

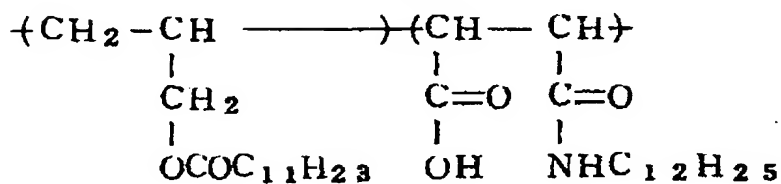


(7)

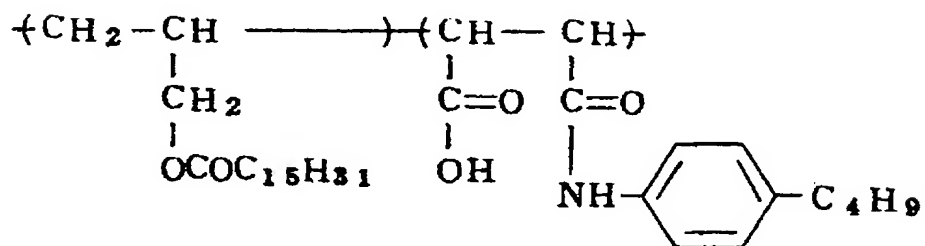
* (8)



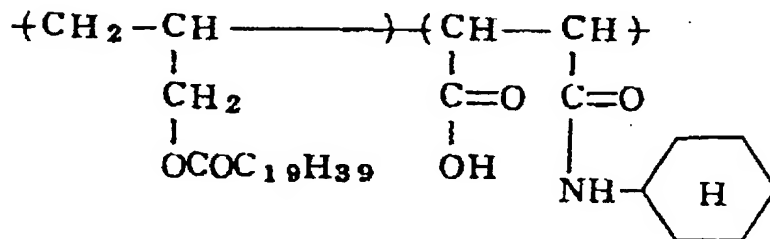
*20



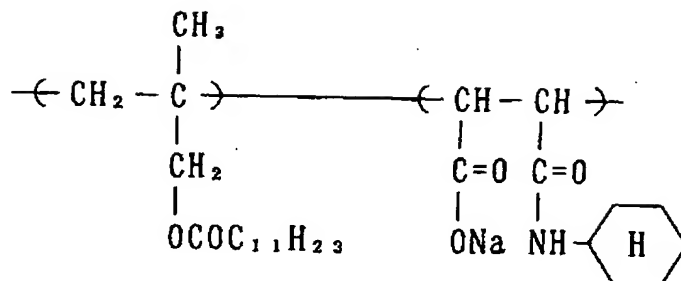
(9)



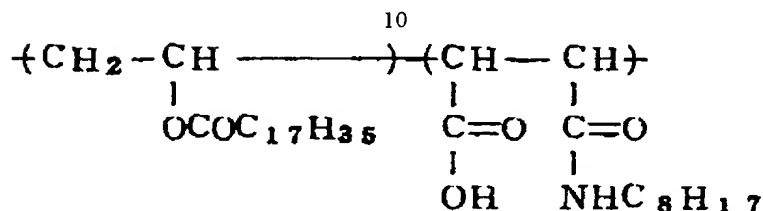
(10)



(11)



(12)



本発明に用いる電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、誘電率が3.5以下の非水系溶媒として好ましくは直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素等を用いることができる。揮発性・安定性・毒性・臭気等の点からより好ましくは、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、デカリン、イソパラフィン系の石油溶剤であるアイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL（エクソン社製）、シエルゾルー71（シエル社製）、アムスコOMS（スピリッツ社製）等を単独あるいは混合して用いる。

本発明に用いるトナー粒子としては特に指定されるものだけでなく従来公知のものを使用することができる。例えば、トナー粒子の主要な構成成分である樹脂、該有機溶媒に実質的に不溶な樹脂であればいずれも良く、例えばアクリル樹脂、エステル樹脂、アミド樹脂、アルキレン樹脂、フェノール変性アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ロジン、合成ゴム等の合成又は天然樹脂等が挙げられる。該液体現像剤に供し得る樹脂分散物は当該業者間では公知の方法に従って作製することができる。例えば、所望の樹脂を非極性溶媒中に分散しボールミルあるいは高速攪拌機で分散して製造する方法がある。又単量体では非極性溶媒に溶解し、重合して樹脂になると該溶媒に不溶となる単量体を、重合して該溶媒中に分散した樹脂を得るいわゆる重合造粒法が知られている。例えばK.E. J. Barrett [Dispersion Polymerization in Organic Media] John Wiley and Sons, London (1974)、米国特許第3637569号、米国特許第3753760等に記載の方法に従って作製することができる。

得られる分散樹脂物の粒径は、5ミクロン以下特に2ミクロン以下とすることが連続階調像を得るのに望ましい。

トナー粒子の構成成分として必要ならば着色剤を使用することもできる。これら着色剤は、特に指定されるもの

でなく従来公知の各種顔料又は染料を使用することができる。該着色剤は単独で前記非水溶媒中に分散促進剤等を併用して分散させて使用してもよいし、着色剤表面にポリマーを化学的に結合させたグラフト型粒子（例えばグラフトカーボン：三菱ガス化学製商品名）にして使用してもよい。又上記した樹脂中に着色剤を含有させて用いてもよい。

該分散樹脂を着色する方法として例えば特開昭48-75242号公報で公知の方法である分散機（ペイントシーカー、コロイドミル、振動ミル、ボールミルなど）を用いて物理的に樹脂中に分散する方法があり、使用する顔料・染料は非常に多く知られている。例えば磁性酸化鉄粉、カーボンブラック、ニグロシン、アルカリブルー、ハンザイエロー、キナクリドンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニンブラック、ベンジジンイエロー等が挙げられる。

他の着色の方法として、特開昭57-48738号公報等に記載の如く、分散樹脂物を好ましい染料で加熱染色する方法がある。

例えばハイザイエロー、クリスタルバイオレット、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、セリトンファストレッド、デスパースイエロー、デスパースレッド、デスパースブルー、ソルベントレッド等が挙げられる。

更に他の着色の方法として、分散樹脂と染料を化学的に結合させる方法がある。例えば特開昭53-54029号公報等では樹脂と染料とを反応させる方法あるいは特公昭44-22955号公報等では重合することで不溶化し分散し得る樹脂の単量体に色素を予め結合させておく方法等を使用することができる。

上述の樹脂あるいは着色剤を該非水溶媒中に安定に分散させるために、従来公知の分散安定剤を用いることができる。即ち、各種の合成樹脂又は天然樹脂を単独あるいは2種以上の組合せにして用いることができる。例えば総炭素数4から30のアルキル鎖〔ハロゲン原子、ヒド

20

30

40

50

ロキシル基、アミノ基、アルコキシ基等の置換基を含有してもよくあるいは酸素原子などのヘテロ原子で主鎖の炭素-炭素原子結合が介されていてもよい]を有するアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、脂肪酸のビニルエステル、ビニルアルキルエーテル又はブタジエン、イソプレン、ジイソブチレン等のオレフィン等の単量体の重合体又は2種以上の組合せによる共重合体、更には上記のような脂肪族炭化水素系溶剤に可溶な重合体を形成する単量体と下記の様な各種の単量体1種以上との共重合体も用いることができる。

例えば酢酸ビニル、アクリル酸、又はメタクリル酸のメチル、エチル、*n*-プロピルあるいは*i*s*o*-プロピルエステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンの如きスチレン誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、の如き不飽和カルボン酸又はその無水物、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*-ビニルピロリドン、アクリルアミド、アクリロニトリル、2-クロロエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフロロエチルメタクリレート

の如きヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、スルホン酸基、カルボニル基、ハロゲン原子、ヘテロ環等の各種極性基を含有する単量体などを挙げることができる。あるいは、上記の合成樹脂の他に、アルキッド樹脂、各種の脂肪酸で変性したアルキッド樹脂、ア

マニ油変性ポリウレタン樹脂などの樹脂も用いることができる。本発明の液体現像剤の主要な各成分の量について説明すれば下記の通りである。樹脂及び着色剤を主成分として成るトナー粒子は、担体液体1000重量部に対して0.5重量部~50重量部が好ましい。0.5重量部以下であると画像濃度が不足し、50重量部以上であると非画像部へのカブリを生じ易い。上述した分散安定剤等の担体液体可溶性樹脂も必要に応じて使用され、担体液体1000重量部に対して0.5重量部~100重量部程度加えることができる。荷電調節剤である本発明の共重合体は、担体液体に対して極く微量で著しい効果を生じ担体液体1000重量部に対し0.001~0.5重量部が最良である。

この下限以下では、トナー粒子の正の荷電保持が不安定となり上限を越えると現像剤の電気抵抗が低下して得られる画像濃度を低くする。

他に必要に応じて各種添加剤を加えても良く、例えば原崎勇次、「電子写真」第16巻第2号44頁に具体例が挙げられている。

以上の如き液体現像剤の添加物総量は、現像剤の電気抵抗によつてその上限が規制される。即ち、トナー粒子を除去した状態の液体現像剤の電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下になると良質の連続階調像が得られ難くなるので各添加物の各添加量を、この限度内でコントロールすること

が必要である。

以下に本発明の実施例を提示するが、これらに限定されるものではない。

中間体製造例1：中間体具体例(3)の化合物

無水マレイン酸49g、ドデシルビニルエーテル117g及びメチルエチルケトン620gの混合物を窒素雰囲気下撹拌しながら温度70°Cに加温した。

2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)1.5gを添加し、3時間撹拌した。その後、更に2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)1.5gを添加し、温度80°Cに上げて4時間撹拌した。冷却後アセトニトリル3.5ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加え、そのまま1時間撹拌した。析出した固体をろ集し減圧乾燥して白色固体132gを得た。

中間体製造例2：中間体具体例(6)の化合物

無水マレイン酸49g、オクタデシルビニルエーテル163g及びトルエン790gの混合物を窒素雰囲気下撹拌しながら温度70°Cに加温した。2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)2gを添加し3時間撹拌した。その後、更に2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)2gを添加し温度80°Cに上げて4時間撹拌した。冷却後アセトニトリル4.0ℓ中に撹拌しながら15分間で加え、そのまま1時間撹拌した。析出した固体をろ集し減圧乾燥して白色固体177gを得た。

中間体製造例3：中間体具体例(8)の化合物

無水マレイン酸49g、ラウリン酸アリル144.2g及びジオキサン395gの混合物を窒素雰囲気下、撹拌しながら温度75°Cに加温した。2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)1.7gを添加し3時間撹拌した。その後、更に2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)1.7gを添加し温度85°Cに上げて4時間撹拌した。冷却後アセトニトリル2.8ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加え、そのまま1時間撹拌した。析出した固体をろ集し、減圧乾燥して白色固体140gを得た。

中間体製造例4：中間体具体例(1)の化合物

無水マレイン酸49g、ラウリン酸ビニル136g及びトルエン380gの混合物を、窒素雰囲気下撹拌しながら温度75°Cに加温した。2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)1.6gを添加し3時間撹拌した。その後、更に2, 2'-アゾビス(ブチロニトリル)1.6gを添加し、温度85°Cに上げて4時間撹拌した。冷却後アセトニトリル2.7ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加えそのまま1時間撹拌した。析出した固体をろ集し減圧乾燥して白色固体138gを得た。

中間体製造例5：中間体具体例(2)の化合物

無水マレイン酸49g、ステアリン酸ビニル170g及びトルエン480gの混合物を窒素雰囲気下、撹拌しながら温度80°Cに加温し、過酸化ベンゾイル2.09gを添加し3時間撹拌した。その後、更に過酸化ベンゾイ

ル2.09gを添加し温度90°Cに上げて4時間撹拌した。冷却後、アセトニトリル3.2ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加えそのまま1時間撹拌した。析出した固体を濾集し減圧乾燥して白色固体184gを得た。

化合物製造例1：本発明化合物具体例(3)

中間体製造例1で得た白色固体31g、n-ヘキサデシルアミン24.1g、メチルエチルケトン130g及びピリジン1.0gの混合物を、温度70°Cに加温し撹拌下10時間反応した。冷却後メタノール1.0ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加えさらに1時間撹拌した。析出した固体を濾集し、減圧乾燥して淡白黄色固体69gを得た。

高速液体クロマトグラフ法による分子量は、15000であつた。

化合物製造例2：本発明化合物具体例(2)

中間体製造例1で得た白色固体31g、n-オクタデシルアミン27g、メチルエチルケトン130g及びピリジン1.0gの混合物を、温度70°Cに加温し撹拌下10時間反応した。冷却後メタノール1.0ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加えさらに1時間撹拌した。析出した固体を濾集し、減圧乾燥して淡白黄色固体48gを得た。

高速液体クロマトグラフ法による分子量は、15000であつた。

化合物製造例3：本発明化合物具体例(4)

中間体製造例1で得た白色固体31g、N-メチル-n-オクタデシルアミン28.4g、メチルエチルケトン130g及びピリジン2.0gの混合物を、温度90°Cに加温し撹拌下10時間反応した。冷却後メタノール1.0ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加えさらに1時間撹拌した。析出した固体を濾集し、減圧乾燥して淡白黄色固体45gを得た。

高速液体クロマトグラフ法による分子量は、15000であつた。

化合物製造例4：本発明化合物具体例(6)

中間体製造例2で得た白色固体35g、ヘキサデシルアミン24g、メチルエチルケトン140g及びピリジン1.0gの混合物を、温度70°Cに加温し撹拌下10時間反応した。冷却後メタノール1.2ℓ中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加えさらに1時間撹拌した。析出した固体を濾集し、減圧乾燥して淡白黄色固体50gを得た。

高速液体クロマトグラフ法による分子量は1,7000であつた。

化合物製造例5：本発明化合物具体例(8)

中間体製造例3で得た白色固体34g、n-ドデシルアミン18.6g、メチルエチルケトン120g及びピリジン1.0gの混合物を、温度70°Cに加温し撹拌下10時間反応した。冷却後メタノール1.0ℓ中にこの反

応液を撹拌しながら15分間で加えさらに1時間撹拌した。析出した固体を濾集し、減圧乾燥して淡白黄色固体43gを得た。

高速液体クロマトグラフ法による分子量は、1,2000であつた。

化合物製造例6：本発明化合物具体例(12)

中間体製造例5で得た白色固体20.4g、n-オクタデシルアミン6.4g、メチルエチルケトン80g及びピリジン0.8gの混合物を、温度70°Cに加温し撹拌下10時間反応した。冷却後メタノール800ml中にこの反応液を撹拌しながら15分間で加えさらに1時間撹拌した。析出した固体を濾集し、減圧乾燥して淡白黄色固体28gを得た。

高速液体クロマトグラフ法による分子量は、15000であつた。

実施例1

ポリ(ラウリルメタクリレート)16g、酢酸ビニル100g及びシエルゾル71-385gの混合溶液を、窒素気流下撹拌しながら温度70°Cに加温した。2,2'-アゾビス(イソピチルニトリル)1.7gを加え4時間反応した後冷却も200メツシュナイロン布を通した。

重合率83%で平均粒径0.18μmの白色の樹脂分散物を得た。

ポリ(ラウリルメタクリレート)10g、ニグロシン10g及びシエルゾル71-30gを、ガラスビーズと共にペイントシーカーに入れ2時間分散してニグロシンの微小な分散物を得た。

上記した白色の樹脂分散物30g、上記したニグロシン分散物2.5g、化合物製造例(1)で得た本発明の化合物(3)0.03gをシエルゾル71-1ℓに分散することにより電子写真用液体現像剤を作製した。

得られた液体現像剤を富士全自動製版機ELP280(富士写真フイルム(株)製)の現像剤として用い、印刷マスター用電子写真感光材料としてELPマスター(富士写真フイルム(株)製)を用いて、連続階調を有する陽画原稿からELPマスターに画像を形成させてマスタープレートを得た。得られたマスタープレートの画像は良好な連続階調像であり、画像の光学濃度の最大は1.48で、最小(カブリ)は0.06であつた。なお画像の色調は温調であつた。同様にしてELPマスター2000枚を処理し、2000枚目のマスタープレートの画像の光学濃度を調べたところ最大は1.40であり、濃度の低下が少なく、最小は0.06であり変化がなかった。また、最初に処理したものと2000枚目のものの画像を観察したところ、いずれも非常に鮮明な画像であつた。

次に、前記の1枚目と2000枚目のマスタープレートの非画像部を不感脂化処理して、それぞれを印刷版とし、3000枚の印刷を行つた。いずれの版で印刷した

19

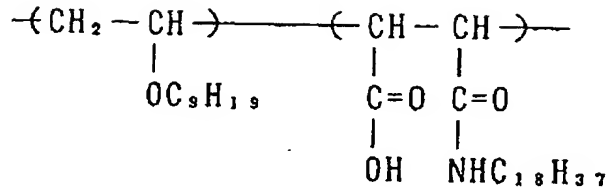
ものも、3000枚目の印刷物は鮮明であり、細線の切れもなく、カブリもなかった。

実施例2～5及び比較例A～B

実施例1の液体现像剤の調製において、本願発明の化合物(3)の荷電調節剤の代りに表1に示す本発明の荷電調節剤を用いる他は実施例1と同じ様にして静電写真用液体现像剤を調製した。

なお比較のために、公知の荷電調節剤であるジイソブチレン-マレイン酸半オクタデシルアミド共重合体を用いたもの(比較例A)及び下記の比較化合物Xを用いたもの(比較例B)も調製した。比較用化合物X

20



得られた液体现像剤を、実施例1と同じ様にして試験し、1枚目のマスタープレートの画像の最高濃度と、同じ画像部の2000枚目のマスタープレートの最高濃度を測定し両者の変化率を下記の式によつて求めた。

$$\text{変化率(\%)} = 100 - \left[\frac{2000\text{枚目の画像濃度}}{1\text{枚目の画像濃度}} \right] \times 100$$

次に1枚目と2000枚目のマスタープレートを実施例1と同様に印刷版として用いて3000枚印刷し、印刷*

*物の画像を観察した。これらの結果を表1に示す。

表

1

実施例No.	荷電調節剤	マスタープレート画像濃度			印刷画像	
		1枚目	2000枚目	変化率(%)	1枚目のマスタープレート使用	2000枚目のマスタープレート使用
2(本願発明)	本発明化合物具体例(2)	1.41	1.29	8	鮮明	鮮明
3(本願発明)	本発明化合物具体例(4)	1.45	1.28	12	〃	〃
4(本願発明)	本発明化合物具体例(6)	1.40	1.28	9	〃	〃
5(本願発明)	本発明化合物具体例(8)	1.40	1.33	5	〃	〃
比較例A	ジイソブチレン-マレイン酸半オクタデシルアミド共重合体	1.40	0.98	30	〃	細線の切れ発生。カブリ増加。
比較例B	比較用化合物X	1.41	1.10	22	〃	〃

表1で明らかな様に、本願発明の荷電調節剤を用いた実施例2～5では、得られたマスタープレートの最高画像濃度が高く、しかも2000枚処理した後も濃度低下が少い。しかし比較のために行つた比較例A～Bでは、1枚目のマスター濃度は高いが2000枚目のものは濃度低下が大きく、これを用いて印刷した印刷物は印刷画像の細線の切れが目立ち、非画像部にカブリが見られた(2000枚目のマスタープレートの非画像部も濃度が0.10あり1枚目のものより増加していた)。

実施例6～7

実施例1の液体现像剤の調製において、本願発明の化合物(3)の荷電調節剤の代りに表2に示す本発明の荷電調節剤に替える他は実施例1と同じ様にして静電写真用液

体现像剤を調製した。

得られた液体现像剤を実施例1と同様にして試験し、1枚目と2000枚目のマスタープレートの最高濃度を測定して変化率を求めた。結果を表2に示す。

表

2

実施例No.	荷電調節剤	マスタープレートの画像濃度		
		1枚目	2000枚目	変化率(%)
6	本発明化合物具体例(5)	1.39	1.31	6%
7	本発明化合物具体例(10)	1.40	1.30	7%

フロントページの続き

審判の合議体

審判長 舟田 典秀

審判官 高橋 武彦

審判官 北川 清伸

(56)参考文献 特開 昭50-39549 (J P, A)

特開 昭49-110349 (J P, A)